

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

⑪ 2.022.713

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

Date de la mise à la disposition du public

de la demande 7 août 1970.

⑮ Classification internationale C 08 f 29/00//C 08 f 45/00.

⑯ Numéro d'enregistrement national 69 38180.

⑰ Date de dépôt 6 novembre 1969, à 14 h 20 mn.

⑲ Déposant : Société dite : KURASHIKI RAYON CO., LTD., résidant au Japon.

Mandataire : André Netter, Conseil en brevets d'invention, 40, rue Vignon, Paris (9^e).

⑳ Matière adsorbante poreuse souple et son procédé de fabrication.

㉑ Invention :

㉒ Priorité conventionnelle :

㉓ ㉔ ㉕ Demande de brevets déposées au Japon le 6 novembre 1968, n° 81.554/1968,
et le 12 février 1969, n° 10.330/1969 au nom de la demanderesse.

Cette invention concerne des matières adsorbantes poreuses et souples comprenant principalement une résine acétal polyvinyle et un agent adsorbant seul ou en mélange avec une charge minérale. L'invention se rapporte aussi au procédé de fabrication de ces substances.

On a utilisé des agents adsorbants comme le carbone actif, le noir animal ou le charbon activé sous forme de poudre, granulés et comprimés et on n'a pu obtenir des articles façonnés ayant une forme souhaitée comme feuille, ficelle, tube ou barreau par extrusion ou moulage, ainsi que l'on peut le faire avec des matières plastiques. Aussi doit-on mettre en œuvre ces agents après conditionnement dans des boîtes perforées pour éviter de les perdre. Mais ceci est incommoder en pratique et le traitement de désorption à la vapeur pratiqué sur ces agents pour régénérer leur capacité d'adsorption n'est pas aisée.

Les matières adsorbantes de l'invention se présentent sous la forme de feuilles assez souples pour être enroulées, ou de granulés et de morceaux de substance à mouler, qui peuvent donner les formes désirées après moulage par thermo-compression et présentent des orifices continus fournissant un vaste domaine d'application qui n'était pas possible avec les agents adsorbants classiques. On peut dire que ce sont de nouvelles matières adsorbantes.

Les matières adsorbantes selon l'invention peuvent être préparées à l'aide d'une résine acétal polyvinyle servant de liant pour l'agent adsorbant, selon un procédé de coagulation par voie humide. Plus particulièrement, on ajoute un agent adsorbant dans une solution de résine acétal polyvinyle dans un solvant soluble dans l'eau, à raison d'environ 0,5 à 20 parties d'agent par rapport au poids de résine, puis on malaxe le mélange en une substance fluide visqueuse. On met alors cette substance en contact avec un liquide de coagulation aqueux, afin d'effectuer la coagulation par voie humide, et on obtient ainsi les matières adsorbantes de l'invention. Les résines acétal polyvinylques utilisées dans ce procédé comprennent des résines/insolubles dans l'eau, des résines acétacétal polyvinyle et butyral polyvinyle avec au moins une formation d'acétal de 50 moles %, la résine formal polyvinyle étant la plus intéressante. Lors de la préparation des matières adsorbantes de l'invention, il est essentiel d'utiliser de telles résines et on ne peut pas les remplacer par d'autres résines comme du polystyrène, du chlorure de

polyvinyle, du polyéthylène, du polyuréthane ou similaires.

Les résines formal polyvinylques utilisables selon l'invention sont insolubles dans l'eau et présentent des degrés de formalisation d'au moins 50 % molaire ; elles sont préparées

5 en formalisant des alcools polyvinylques (comprenant de l'acétate de polyvinyle partiellement saponifié) ou en saponifiant, puis formalisant de l'acétate de polyvinyle. Il est aussi nécessaire d'utiliser comme liant un formal polyvinylque relativement fortement hydrophile.

10 De plus, on doit mettre en oeuvre la résine servant de liant sous forme d'une solution dans un solvant soluble dans l'eau. Cela est lié à l'utilisation du procédé de coagulation par voie humide par immersion dans une solution coagulante aqueuse, afin de permettre au liant de présenter une capacité d'induction convenable sur les deux types différents d'agents et charges pulvérulents ; cela rend possible l'addition de grandes quantités de charges à la composition adsorbante et fournit des matières adsorbantes à structures microporeuses fines ou à structures à la fois poreuses et microporeuses.

15 20 Les solvants solubles dans l'eau de l'acetal polyvinylque doivent être choisis en fonction de la nature des résines. Ils comprennent en particulier une solution aqueuse de sels minéraux qui ne jouent pas eux-mêmes le rôle de solvant.

25 Lorsque l'on choisit un formal polyvinylque dans l'invention, le solvant peut être un acide comme les acides formique ou acétique, une solution aqueuse concentrée d'acides formique, acétique ou chlorhydrique, une solution aqueuse de chlorure de zinc (conc. à 25-35 %) ou de thiocyanate de sodium ou de potassium (conc. à 30-65 %), du diméthyl formamide, diméthyl acétamide, 30 dioxanne, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde, méthyl cellosolve, éthyl cellosolve, éthylène glycol, diéthylène glycol et leurs solutions aqueuses. Dans le cas de l'acétacetal polyvinylque, on peut utiliser comme solvants des alcools inférieurs solubles dans l'eau comme le méthanol ou l'éthanol, en plus des solvants 35 cités pour le formal polyvinylque. Dans le cas du butyral polyvinylque, le solvant peut être l'acide acétique, une solution aqueuse concentrée d'acide acétique, du méthanol, de l'éthanol, de l'isopropanol, du n-propanol, du n-butanol, de l'acétone, du dioxanne ou du méthyl cellosolve. Bien que l'on puisse préparer 40 la solution de résine dans un solvant soluble dans l'eau par

simple dissolution de la résine dans les solvants mentionnés, il est avantageux en pratique industrielle de préparer la solution de résine par formation d'acétal ou d'acétal saponifié, par exemple d'alcool polyvinyle ou d'acétate de polyvinyle dissous 5 dans une solution aqueuse d'acide acétique ou de chlorure de zinc. La concentration de résine polyvinyle dans la solution est variable en fonction de la quantité d'agent adsorbant à ajouter mais, de façon générale, elle est d'environ 4 à 20 %.

Il est nécessaire d'ajouter environ 0,5 à 20 parties d'agent 10 adsorbant par partie en poids de résine, afin que les matières adsorbantes ainsi obtenues aient une capacité suffisante comme adsorbant et conservent leur résistance et leur aptitude au mouillage.

Les agents adsorbants utilisés dans l'invention sont des carbones activés variés, comme le carbone actif, le noir animal ou 15 le charbon activé mis en oeuvre soit seul, soit en mélange ou en mélange avec d'autres charges minérales comme du plâtre, du gypse ou avec des fibres courtes. Ces adsorbants sont en poudre ou en granulés et il est particulièrement souhaitable d'utiliser ceux 20 qui présentent une large distribution de taille de grain.

En particulier, ces matières sont obtenues en utilisant une résine formal polyvinyle comme liant, en chargeant une quantité donnée de résine avec environ 0,5 à 8 parties d'un adsorbant par rapport à une partie en poids de résine, en association avec 0,5 25 à 10 parties par rapport à la résine, d'une charge pulvérulente minérale non-adsorbante, puis en amenant le mélange des trois composants sous forme d'un mélange fluide visqueux comme une suspension liquide au contact avec une solution aqueuse de coagulation, effectuant ainsi la coagulation du mélange par voie humide.

30 L'efficacité d'adsorption peut être améliorée par l'usage combiné de l'agent adsorbant et d'une charge minérale pulvérulente non-adsorbante et c'est pour cela que l'on utilise les deux charges différentes dans la pratique de l'invention. Lorsqu'on met en oeuvre les deux charges, il est avantageux d'utiliser au 35 maximum 8 parties d'agent adsorbant par rapport au poids de la résine.

Bien que l'on puisse choisir convenablement la taille de particules de l'agent adsorbant pulvérulent ou granulaire utilisé dans la présente invention, en fonction de la substance adsorbante 40 à produire, on préfère habituellement une substance pulvérulente

ou granulaire ou partiellement pulvérulente ou granulaire, dont la taille de particules est comprise entre environ 20 et 400 "meshes" (ouverture de maille de tamis : de 0,038 à 0,833 mm).

Les charges minérales non-adsorbantes utilisées dans l'invention ont une taille telle qu'elles traversent un tamis de 50 "meshes" (0,29 mm) ou des tamis plus fins. Elles comprennent diverses substances pulvérulentes minérales, par exemple du plâtre, du gypse, de la terre d'infusoires, du sulfate de baryum, de l'oxyde de titane, de l'alumine, de l'oxyde d'antimoine, du silicate de calcium, du silicate d'aluminium, du carbonate de calcium ou de baryum, de la perlite ou de la séricite. Il est particulièrement souhaitable d'utiliser le plâtre, le gypse, le sulfate de baryum ou l'oxyde de titane.

Selon un aspect de l'invention, on mélange une charge minérale non-adsorbante et pulvérulente avec une charge adsorbante pulvérulente ou granulaire. Les avantages obtenus sont les suivants :

En général, un agent adsorbant pulvérulent ou granulaire utilisé seul peut fournir une matière adsorbante ressemblant à celle qui est produite à l'aide du procédé de l'invention. Cependant, comme les surfaces des particules d'agent adsorbant sont recouvertes d'un mince film de résine formal polyvinyle, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est quelque peu réduite et l'efficacité de l'adsorbant résultant est réduite en conséquence.

On doit noter aussi que si l'on solidifie une solution de formal polyvinyle par la méthode de coagulation par voie humide, la résine dans la substance fluide prend une structure solidifiée à micropores. Le degré de microporosité ainsi obtenu n'est pas très élevé lorsque la résine formal polyvinyle seule est soumise à la coagulation par voie humide. Cependant, en ajoutant une charge minérale non-adsorbante, on accroît le degré de la structure microporeuse dans le produit dans la proportion de la quantité de charge ajoutée, si bien que le produit formé devient fortement perméable aux liquides, aux gaz et à l'humidité. Ainsi, l'usage combiné de l'agent adsorbant pulvérulent ou granulaire et de la charge minérale pulvérulente non-adsorbante conduit à une efficacité d'adsorption meilleure que celle qui est obtenue en employant la première charge uniquement. Ainsi, les particules de l'agent adsorbant sont enduites du film de la résine formal polyvinyle qui a atteint une microporosité accrue par l'addition

de la charge minérale non-adsorbante sous forme pulvérulente, si bien que les particules d'agent adsorbant peuvent mieux déployer leur capacité d'adsorption.

La quantité de charge minérale pulvérulente non-adsorbante à ajouter est déterminée en fonction de la quantité d'agent adsorbant mis en oeuvre. Les limites extrêmes sont fixées de la même façon que pour l'agent adsorbant. Par exemple, dans la mesure où la charge non-adsorbante sert au moins à accroître la microporosité de la résine acétal polyvinyle, on doit utiliser au moins 0,5 partie de charge non-adsorbante et de préférence au moins la quantité équivalente par rapport au poids de résine polyvinyle. La limite supérieure est de 10 parties et mieux 8 parties par rapport à une partie en poids de résine acétal polyvinyle, afin de conserver la résistance, l'aptitude au moulage et à la mise en forme et la facilité de manipulation de la matière adsorbante résultante.

Les articles adsorbants selon l'invention peuvent contenir, si nécessaire, une quantité convenable de fibres courtes, de colorants comme des pigments ou teintures, de résines modifiantes, d'agents plastifiants, d'agents adoucissants et/ou d'autres additifs. En particulier, des fibres courtes rendent les matières adsorbantes résultantes plus résistantes et plus molles ou plus souples. Des fibres courtes convenables comprennent en particulier des fibres minérales comme des fibres d'amiante ou des fibres de verre, de courtes fibres cellulosiques comme des linters de coton et des fibres coupées de viscose (et des fibres coupées servant à la fabrication du papier en particulier) et diverses fibres synthétiques, comme celles de polyéthylène, polypropylène, chlorure de polyvinyle, polyamide et polyester. On ajoute les fibres courtes aux compositions après avoir préparé un mélange fluidisé prêt à être mis en forme par moulage ou façonnage. De façon générale, on n'ajoute pas une quantité de fibres supérieure à celle qui est équivalente à la quantité de résine acétal polyvinyle.

Une solution de résine formal polyvinyle mélangée avec deux types de charges et dissoute dans un solvant soluble dans l'eau ou dans une de ses solutions aqueuses est un mélange fluidisé visqueux, susceptible d'être moulé ou façonné en diverses formes. Après traitement par un bain aqueux coagulant, il donne un produit à structure microporeuse continue. Ceci est rendu possible sans traitement spécial de production de mousse, mais grâce à

la nature de la résine formal polyvinylique elle-même et au procédé de coagulation par voie humide. Pour accroître la porosité de la matière, le mélange fluidisé peut être traité ultérieurement de façon à produire ou renfermer des bulles. Pour cela,
5 on traite la matière fluidisée par des procédés connus, par exemple en injectant un gaz, comme l'air ou le gaz carbonique, dans la masse fluidisée ou en y ajoutant en présence d'un acide un agent, sel ou métal, produisant de la mousse et qui donne un gaz en présence d'un acide, comme le carbonate de calcium ou de sodium, l'aluminium ou le zinc, puis en soumettant la matière fluidisée à la coagulation par voie humide ou dans une variante, en inhibant la production de mousse à l'état fluidisé de la composition à laquelle on a incorporé l'agent de production de mousse et en provoquant la formation de mousse dans le bain de coagulation,
10 15 ce qui accroît la porosité de la matière adsorbante résultante.

Lorsqu'on dissout une résine formal polyvinylique dans un solvant soluble dans l'eau ou une de ses solutions aqueuses, qu'on la mélange et la charge avec un adsorbant ou un non-adsorbant minéral pulvérulent ou granulaire, et qu'on solidifie la résine polyvinylique par coagulation par voie humide dans un bain coagulant aqueux, cette résine présente un excellent effet couvrant sur la substance pulvérulente ou granulaire et enserre ainsi fermement la matière pulvérulente ou granulaire qui la charge. C'est pour cela que les substances adsorbantes de la présente invention peuvent être plongées dans l'eau ou un autre liquide ou peuvent être comprimées fortement par de lourds cylindres à caoutchouc alors que les articles sont humides ou dans l'eau, sans que la charge minérale ou l'adsorbant risquent d'être entraînés hors des produits. Ces articles peuvent être traités à l'eau chaude ou très chaude
25 30 (et même bouillante) sans conséquence nuisible. Avec ces caractéristiques, les matières adsorbantes selon l'invention peuvent être lavées et soumises à des traitements d'activation, comme le dépôt et l'élimination de matières adsorbées effectués avec une extrême facilité et ceci de façon répétée. Cela constitue un avantage très important des adsorbants de l'invention.

La coagulation du mélange fluidisé est effectuée par mise en contact avec une solution coagulante aqueuse du mélange déjà façonné ou en cours de mise en forme. Dans certains cas, on peut solidifier le mélange en l'exposant à la vapeur. Comme la vapeur
40 est condensée à l'état liquide dans ces cas, cela signifie qu'après

tout le mélange est solidifié dans un bain aqueux de coagulation. Les adsorbants de l'invention sont généralement mis sous forme de feuilles, bandes, longues feuilles enroulées, fibres, diverses formes moulées, granulés, morceaux, etc. Dans des cas exceptionnels, 5 on peut solidifier le mélange fluidisé par coagulation par voie humide sur un support comme du papier, une pellicule, une feuille, un filet, un tissu tissé ou non tissé, de façon que durant la coagulation, ces substrats fassent partie intégrante des adsorbants en donnant des éléments complexes. Dans des formes de 10 réalisation particulières de l'invention, on peut incorporer un filet, un tissu tissé ou non, des fibres, ou des fragments comme support de ces matériaux adsorbants.

Les procédés types pour former et coaguler des matières adsorbantes selon l'invention sont maintenant décrits. Lorsqu'on 15 veut un produit en feuille, il est souhaitable de couler le mélange fluidisé dans une matrice ou analogue pour former une feuille intégralement sur une plaque de métal, verre ou plastique ou sur une bande sans fin, puis de la plonger dans un bain coagulant aqueux pour provoquer la coagulation. Lorsque l'on veut un produit 20 en granulés ou morceaux, par exemple, on fait tomber de façon convenable le mélange fluidisé sous forme de granulés ou de morceaux dans le bain coagulant.

Dans le procédé de l'invention, ce bain est soit de l'eau, soit une solution aqueuse d'un acide, sel ou composé organique soluble 25 dans l'eau et que l'on chauffe si cela est nécessaire. La température souhaitable du bain est d'au moins 30° C et de préférence est comprise entre 50° et 95° C.

Une matière adsorbante selon l'invention est un article poreux ou microporeux, formé d'une résine formal polyvinyllique chargée 30 avec des quantités relativement importantes d'agent adsorbant pulvérulent ou granulaire seul ou en mélange avec une charge minérale non-adsorbante et pulvérulente. Le poids spécifique apparent du produit dépend fortement des types et quantités de l'adsorbant et de l'autre charge et du fait que l'on a recouru ou non à un traitement 35 de production de mousse ; cette caractéristique est cependant en général comprise entre 0,1 et 1,1. Le produit est souple pour la quantité relativement importante de substance minérale qu'il renferme. Par exemple, dans le cas de longue feuille, ce produit est parfois assez souple pour être enroulé facilement. On a dé- 40 couvert que la souplesse et la douceur des articles adsorbants ainsi

préparés augmentent avec une quantité croissante de charge minérale non-adsorbante pulvérulente ajoutée à la composition.

La structure microporeuse continue de la matière adsorbante obtenue assure de bonnes perméabilités au gaz, à l'humidité et aux liquides, ainsi qu'une remarquable absorption de liquide.
5 Ces caractéristiques confèrent au produit une excellente capacité d'adsorption pour des phases gazeuse et liquide. De plus, la résine formal polyvinyle utilisée comme liant, donne une forte plasticité thermique à la matière adsorbante, ce qui permet d'effectuer divers travaux à chaud sur le produit, par exemple emboutissage, façonnage à chaud et sous pression et mise en forme à chaud. Ainsi, les matières de l'invention sont souples et molles, surtout à l'état humidifié et ont donc de nombreuses applications inhabituelles. Par exemple, des produits en feuilles peuvent être
10 15 enroulés autour de tuyaux en cours d'utilisation.

A titre d'exemples d'utilisation, on peut faire une ou plusieurs feuilles de matière adsorbante selon l'invention, puis les réduire en granulés dans un broyeur ou pulvérisateur. Puis, on peut mouler ces granulés à chaud et sous pression pour former des articles de formes désirées ou bien asperger les granulés avec une colle ou un liant, les mouler et sécher les moulages pour obtenir des articles de formes diverses.
20

Les applications des matières adsorbantes de l'invention comprennent l'élimination par adsorption d'impuretés ou de substances indésirables dans des gaz et des liquides et aussi la récupération de diverses substances par adsorption. Plus particulièrement, les adsorbants servent dans des matières désodorisantes en phase vapeur ou liquide, pour l'élimination d'impuretés par filtration de gaz et de liquides et la récupération par adsorption
30 de gaz et de liquides.

L'invention est illustrée par les exemples suivants, dans lesquels, sauf indication contraire, toutes les parties sont en poids.

Exemple 1

35 On prépare un mélange homogène comprenant 10 parties d'alcool polyvinyle complètement saponifié (degré de polymérisation 1700), 5,6 parties de formaldéhyde, 8 parties d'acide sulfurique, 45 parties d'acide acétique et 31,4 parties d'eau. Une solution de résine formal polyvinyle transparente et visqueuse est obtenue après 5 heures de réaction à 73° C. Le degré de formalisation
40

de l'alcool polyvinyle est de 80 moles %.

- La solution résineuse est diluée avec 70 parties de solution aqueuse à 70 % d'acide acétique et additionnée de 2 parties de charbon activé dont la taille des granulés correspond à des tamis de 0,122 à 0,542 mm d'ouverture (30-120 meshes) (environ 8 parties pour une partie en poids de formal polyvinyle) et à 40-60° C. Le mélange est malaxé puis refroidi à 20-25° C. Après refroidissement, on ajoute 0,15 partie d'aluminium métallique en poudre (grains de 70 μ), qui sert d'agent gonflant, puis on extrude de ce mélange en feuille sur une bande sans fin. Cette feuille est plongée dans un bain de coagulation aqueux contenant de l'acide acétique à 15 % et de l'acide sulfurique à environ 1,5 % à une température comprise entre 65° et 80° C, pour effectuer la coagulation de la résine formal polyvinyle et gonflement simultané.
- Dans ce cas, avant coagulation, le mélange fluide est à moins de 25° C, si bien que la réaction de l'aluminium métallique avec l'acide sulfurique est inhibée et qu'il ne se produit pratiquement aucun gonflement dû à la formation d'hydrogène gazeux ; mais lorsqu'on plonge le mélange fluide dans le bain, la température s'élève, de l'hydrogène se dégage et le gonflement se produit.

La feuille résultante est lavée à l'eau chaude et séchée ; elle a environ 2 mm d'épaisseur, elle est noire, molle, très souple ; ses pores sont petits ou ordinaires et son poids spécifique apparent est de 0,30 à 0,40. La feuille comprend 90 % de charbon activé et présente d'excellentes propriétés de rétention de liquide, d'adsorption et de perméabilité aux gaz et liquides.

On compare la faculté d'adsorption et la vitesse de désorption de cette feuille avec celles du charbon granulaire activé (grains de 2 à 3 mm).

La faculté d'adsorption est comparée en mesurant la quantité de matière adsorbée à l'équilibre, en introduisant de l'air saturé de benzène, à 50° C ; les résultats sont les suivants : Feuille adsorbante de l'Exemple 1 : 46 (g/100 g d'échantillon). Témoin (charbon granulaire activé) : 48 (" ")

La vitesse de désorption est alors comparée à l'aide du pourcentage de benzène désorbé par rapport au benzène adsorbé, déterminé en introduisant de l'air sec à 50° C sur l'échantillon en l'équilibre avec le benzène adsorbé et pendant 30 minutes.

Feuille adsorbante de l'Exemple 1 : 72 %
Témoin (charbon granulaire activé) : 51 %

On constate que les deux substances ont des facultés d'adsorption très voisines alors que la vitesse de désorption de la matière selon l'invention est bien meilleure que celle du charbon. Il est évident que les matières selon l'invention sont d'une extrême utilité permettant une variété de modes d'applications.

La faculté d'adsorption se détériore en général pour le charbon activé en forme de tablettes, dans lequel des résines servent de liants, alors que selon l'invention, bien que de la résine d'acétal/polyvinyle serve de liant, cette faculté ne change pas dans cette matière adsorbante, sans doute en raison de la structure poreuse fine obtenue par le procédé de coagulation par voie humide et de la nature hydrophile de cette résine mise en oeuvre.

Exemple 2

On prépare une solution de butyral polyvinyle à 8 % en dissolvant du butyral polyvinyle (degré de butyralisation : environ 67 moles % ; degré de polymérisation moyen : environ 1000) dans de l'alcool isopropylique aqueux contenant 5 % d'eau. Puis on ajoute 8 parties par partie de résine de charbon activé (grains de 0,104 à 0,29 mm) (50-150 meshes) et on malaxe pour former un matériau fluide.

Le matériau fluide résultant est moulé par coulée sur une plaque de verre, en une feuille que l'on plonge ensuite dans une solution aqueuse à 35°-45° C, contenant 10 à 20 % d'alcool isopropylique pour coagulation par voie humide. La feuille séchée obtenue a de 1 à 3 mm d'épaisseur et présente des pores fins ; le poids spécifique apparent est de 0,48 et son adsorption est excellente.

Les matières adsorbantes comprenant une résine butyral polyvinyle sont presque équivalentes à celles qui renferment une résine formal polyvinyle en ce qui concerne l'adsorption, la perméabilité à l'eau, etc., mais leur propriété thermique est nettement moindre.

Exemple 3

On prépare une feuille à structure poreuse continue selon le mode opératoire de l'exemple 1, à la différence que l'on remplace les 92 parties de poudre de charbon activé par 60 parties d'un mélange de charbon activé dont la taille des grains dépasse 0,074 mm (200 meshes) et de terre d'infusoires de 0,147 à 0,29 mm (50-100 meshes). Le poids spécifique apparent du produit est de 0,27.

Exemple 4

On prépare une solution de résine d'acétacétal de polyvinyle selon le mode opératoire de l'Exemple 1, où l'on remplace le formaldéhyde par l'acétaldéhyde, puis on fait de même une feuille adsorbante comprenant principalement du charbon activé et une résine acétacétal polyvinylique comme liant. Les propriétés sont pratiquement les mêmes que celles de la feuille renfermant la résine formal polyvinylique.

Exemple 5

On prépare une solution de formal polyvinylique à 8 % dans du dioxane en dissolvant du formal polyvinylique (degré de formalisation : 84 moles %) dans du dioxane renfermant 10 % d'eau. On ajoute 40 parties de charbon activé en poudre dont la taille des grains est de 0,074 à 0,29 mm (50-200 meshes), à 100 parties de solution et on malaxe. Le mélange est alors moulé en feuille et plongé dans de l'eau chaude pour coaguler par voie humide le formal polyvinylique. On obtient une feuille adsorbante à pores fins.

Exemple 6

On produit une solution de formal polyvinylique visqueuse (degré de formalisation : 79 moles %) par la réaction entre le mélange d'alcool polyvinylique complètement saponifié (degré de polymérisation : 1700), de formaline (agent formalisant) et d'acide sulfurique (catalyseur) dans une solution aqueuse de chlorure de zinc à 40 %. On dilue alors la solution avec une solution aqueuse de chlorure de zinc à 40 %. On ajoute du charbon activé en poudre dont les grains ont une dimension de 0,104 à 0,29 mm (50 à 150 meshes) à raison de 5 parties par partie en poids de résine dans la solution. Le mélange est malaxé en une substance fluide. On ajoute une petite quantité de coton comme agent gonflant et on malaxe à 40-50° C, puis on moule une feuille que l'on immerge ensuite dans un liquide de coagulation aqueux contenant 13 % de chlorure de zinc pour la production de mousse et la coagulation. La feuille résultante a de fins pores continus et un poids spécifique apparent de 0,32. Elle présente d'excellentes propriétés d'adsorption et de douceur lorsqu'elle est mouillée d'eau.

Exemple 7

On fait passer la matière fluide préparée en ajoutant de l'aluminium métallique au charbon activé dans l'Exemple 1, à travers une plaque métallique perforée, dans de l'eau chaude pour subir une coagulation par voie humide ; on lave et on sèche ensuite la

matière adsorbante sous forme de morceaux de 3 à 8 mm de diamètre. Le poids spécifique apparent est d'environ 0,35.

Cette substance est éparpillée sur une plaque métallique comportant un cadre, puis soumise à une compression thermique entre 5 deux plaques métalliques chauffées à 105-120° C pour mettre la matière adsorbante en plaque d'environ 12 mm d'épaisseur et avec un poids spécifique apparent d'environ 0,68.

Exemple 8

On prépare une solution transparente et visqueuse de formal 10 polyvinyle en faisant réagir un mélange homogène comprenant 10 parties d'acétate de polyvinyle complètement saponifié (degré de polymérisation : 1700), 5,6 parties de formaldéhyde, 8 parties d'acide sulfurique (catalyseur), 45 parties d'acide acétique et 31,4 parties d'eau à 73° C pendant 4 heures. Ainsi 10 parties 15 d'acétate de polyvinyle saponifié donnent 11 parties de formal polyvinyle et le degré de formalisation obtenu est d'environ 86 moles %.

Ensuite, cette solution de résine est mélangée et diluée avec 20 parties d'une solution aqueuse d'acide acétique à 60 %. La solution diluée est maintenue entre 50° et 60° C et mélangée d'abord avec 38,5 parties (ou environ 3,5 fois la quantité de formal) de gypse sec dont les particules ont une dimension de 10 à 50 microns (charge minérale pulvérulente non-adsorbante) et ensuite avec 38,5 parties de carbone actif granulaire et pulvérulent, dont les particules 25 ont une dimension de 0,122 à 0,37 mm (40 à 120 meshes) et servant d'agent adsorbant granulaire et pulvérulent. On a ainsi préparé un mélange fluidisé (M) prêt à être mis sous diverses formes.

(A) Le mélange (M) est coulé en feuille sur une bande sans 30 fin en polypropylène, en utilisant un graisseur ; la feuille est ensuite plongée dans une solution de coagulation aqueuse à 80° C contenant 20 % d'acide acétique et 1 % d'acide sulfurique, pour effectuer la coagulation par voie humide. La durée de coagulation est de 12 minutes. Puis, le produit en forme de longue feuille 35 est lavé à l'eau chaude, neutralisé à l'alcali, lavé et traité à l'eau bouillante, puis séché. La longue feuille obtenue est bien résistante et souple ; elle a une structure microporeuse, est de couleur grise et est épaisse d'environ 1,9 mm avec un poids spécifique apparent d'environ 0,63.

40 (B) D'un autre côté, le mélange fluidisé (M) est refroidi

à 20-30° C et additionné de 0,15 partie d'aluminium métallique en poudre (taille moyenne de particule : 70 microns) servant d'agent gonflant. On mélange soigneusement, puis comme dans (A), on forme une feuille avec le mélange, qu'on solidifie (durée de 5 coagulation : environ 10 minutes), qu'on lave et qu'on sèche. La longue feuille obtenue est épaisse de 2,5 mm, son poids spécifique apparent est d'environ 0,55 et sa couleur est grise. Elle forme une structure microporeuse et une structure poreuse ordinaire de résistance et de souplesse considérables. On peut l'enrouler. Dans le mode opératoire (B) on a ajouté de l'aluminium métallique en poudre (agent produisant de la mousse), mais la réaction avec l'acide sulfurique pour produire du gaz est inhibée alors que le mélange est à l'état fluidisé parce que la température est basse (entre 20° et 30° C). Il ne se forme donc pratiquement pas de mousse à ce stade. Le mélange est étendu sur une bande en forme de feuille et chauffé dans le bain coagulant à 15 80° C, le gaz est alors produit et la mousse se forme. La teneur en carbone actif dans cette feuille est d'environ 43 % en poids.

La capacité d'adsorption de la matière adsorbante (feuille) 20 obtenue selon (B) est déterminée et conduit aux résultats ci-après :

Gaz adsorbé	Vitesse d'adsorption
ammoniac	27,5 %
acide acétique gazeux	29,1 %
25 acétaldéhyde gazeux	37,0 %

Note : les vitesses d'adsorption sont les valeurs déterminées après adsorption à 50° C, pendant 30 minutes, exprimées en % en poids de chaque gaz adsorbé par rapport au poids total de la feuille.

La feuille présente d'excellentes propriétés d'adsorption pour 30 le benzène gazeux, le gaz de pétrole (point d'ébullition 80-100° C), le chlore gazeux, de même que pour les gaz mentionnés ci-dessus.

Etant donné que cette matière adsorbante est un article façonné de forte microporosité ou porosité continue, elle n'a pas seulement une bonne capacité d'adsorption, mais aussi une grande vitesse 35 d'adsorption. Elle présente aussi de grands taux et vitesse de désorption. De plus, le produit élimine parfaitement les odeurs (ou adsorbe une substance à odeur pénible en phase vapeur ou liquide).

Exemple 9

40 En suivant la procédure (B) de l'Exemple 8, on ajoute du car-

bone actif de dimension 0,122 à 0,37 mm, (40-120 meshes) à une résine formal polyvinylique à raison de 3 parties par partie en poids de résine, puis une poudre mélangée (gypse : oxyde de titane = 70 : 30) comme charge minérale pulvérulente non-adsorbante à 5 raison de 1,5 partie par partie en poids de résine. Le mélange est fluidisé par malaxage soigneux, puis il est mis sous forme de feuille et solidifié de la façon décrite ci-dessus.

Le produit présente des qualités d'adsorption aussi bonnes que celles du produit préparé selon (B) de l'Exemple 8.

10 Exemple 10

En suivant le mode opératoire (B) de l'Exemple 8, on ajoute du carbone actif en poudre (lignite) ayant une dimension de 100 à 300 meshes (0,045 à 0,147 mm) à un poids équivalent de résine formal polyvinylique, puis on incorpore du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dont 15 les particules ont une taille allant de 5 à 50 microns à raison de 7 parties par partie de résine, puis on fait un article adsorbant en forme de feuille de la manière décrite dans l'Exemple 8. La feuille résultante est épaisse de 2 mm environ, et son poids spécifique apparent est d'environ 0,63. La teneur en carbone actif 20 de la feuille est aussi faible que 11 % et cependant la feuille présente une bonne capacité d'adsorption pour l'acide acétique, l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'ammoniac et le gaz chlorhydrique.

Exemple 11

25 Un mélange fluidisé préparé selon le mode opératoire (B) de l'Exemple 8, est déposé dans un récipient de 15 cm de diamètre et plongé dans l'eau à 70° C pour solidifier le matériau fluide. Le produit coagulé par voie humide est alors lavé à l'eau chaude et séché. On obtient une matière adsorbante poreuse en forme de 30 disque épais de 8 mm environ, et de 14,5 cm environ de diamètre.

Exemple 12

On fait une matière adsorbante à partir du mélange fluidisé (M) de l'Exemple 8.

35 On plonge dans le mélange M du tissu non tissé de fibres de chlorure de polyvinyle, d'environ 9 mm d'épaisseur, puis on le fait passer entre des cylindres de caoutchouc, introduisant ainsi de force le mélange fluidisé M à l'intérieur du tissu non tissé. Le tissu imprégné est conduit entre des cylindres de caoutchouc assez serrés pour éliminer l'excès de mélange du tissu. Celui-ci 40 est plongé dans un bain coagulant aqueux contenant 20 % d'acide

acétique et 2 % d'acide sulfurique pour effectuer la coagulation par voie humide du mélange. Le tissu est ensuite lavé à l'eau chaude, neutralisé à l'alcali, rincé, lavé à l'eau bouillante et séché. La matière adsorbante poreuse a une épaisseur d'environ 5 10 mm et un poids spécifique apparent d'environ 0,43. Elle est résistante et très souple. Comme elle présente une excellente perméabilité aux liquides, elle est très utile comme charge adsorbante pour liquides et gaz.

Exemple 13

10 Le mélange fluidisé (M) de l'Exemple 8 est projeté à travers les trous d'une plaque perforée, dans de l'eau chaude pour y subir la coagulation par voie humide, donnant des petits morceaux. Ceux-ci sont lavés et séchés et fournissent des granulés et morceaux de matière adsorbante d'environ 2 à 6 mm de diamètre et d'environ 0,5 15 de poids spécifique apparent. Cette matière est déposée dans une matrice métallique et coulée à chaud et sous pression à 120° C, si bien que granulés et morceaux s'assemblent en une plaque adsorbante.

Exemple 14

20 Dans une solution de résine formal polyvinyle préparée selon le procédé décrit dans l'Exemple 8, on incorpore du carbone actif dont la taille des particules est comprise entre 0,074 et 0,37 mm (40 à 200 meshes) suivant une quantité de 5 parties par rapport au poids de résine formal polyvinyle du gypse ordinaire 25 en poudre ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en particules de 5 à 50 microns) à raison de 4 parties pour une de résine formal polyvinyle et de la fibre coupée utilisée pour la préparation du papier à raison de 0,5 partie par partie de résine. On ajoute une quantité convenable d'une solution aqueuse d'acide acétique à 60 % en agitant et ajustant 30 la viscosité du mélange pour préparer un mélange fluidisé prêt à être mis en forme. Ensuite, en suivant en général le mode opératoire décrit dans (B) de l'Exemple 8, on façonne le mélange, on fait se former de la mousse et on coagule le produit pour former un article adsorbant en feuille. Celle-ci est alors concassée 35 et broyée dans un broyeur et la poudre est séparée et éliminée par criblage pour obtenir une matière adsorbante granulaire dont la taille des particules se situe entre 0,833 et 3,962 mm (5 à 20 meshes). Ensuite, ces granulés sont épandus et aspergés avec une quantité convenable d'une solution de latex de caoutchouc de 40 synthèse servant de liant, chargés dans un récipient métallique

cylindrique et séchés à 70° C. Les granulés sont unis en une masse adsorbante cylindrique. Cet article est fortement perméable aux gaz et a un poids spécifique apparent d'environ 0,40. Il sert d'adsorbant, utilisable comme une cartouche avec ledit récipient métallique.

5 Exemple 15

On utilise une résine formal polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 1200 environ et un degré de formalisation de 80 moles %. On dissout cette résine dans du diméthyl formamide pour obtenir une concentration de résine de 8 %. Cette solution est additionnée d'une quantité équivalente de carbone actif provenant de lignite et dont la taille des particules est située entre 0,045 et 0,147 mm (100 à 300 meshes) et qui constitue l'agent adsorbant granulaire et pulvérulent ; on y ajoute également 10 4 parties d'argile blanche activée ayant une dimension de 0,074 à 0,147 mm (100 à 200 meshes) 1,5 fois en poids de gypse en poudre ayant une taille de particules de 5 à 50 microns et 0,5 partie de bentonite pulvérulente ayant une dimension d'environ 0,074 mm (200 meshes), servant tous les deux de charges minérales pulvérulentes non-adsorbantes (toutes ces parties sont par rapport à une partie en poids de la résine mise en œuvre). Les composants sont soigneusement mélangés et dilués convenablement pour atteindre une viscosité souhaitée. Le mélange fluidisé ainsi préparé est mis en forme, solidifié, lavé et séché, selon le mode opératoire décrit dans (B) de l'Exemple 8 et fournit un matériau en forme de feuille. Cet article présente les propriétés les plus intéressantes comme charge adsorbante pour liquides.

15 Exemple 16

Une résine formal polyvinylique ayant un degré de polymérisation de 1700 et un degré de formalisation d'environ 85 moles % est dissoute dans une solution aqueuse d'acide acétique à 60 % jusqu'à atteindre une concentration de résine de 10 %. Cette solution est alors additionnée de 1,5 partie en poids de carbone actif de 0,074 à 0,175 mm (80 à 200 meshes), 1,5 partie d'argile blanche activée de (100 à 200 meshes) 0,074 à 0,147 mm et une quantité équivalente d'oxyde de titane en poudre fine servant de charge minérale pulvérulente non-adsorbante (le tout sur la base de la quantité de résine présente). Les composants sont soigneusement mélangés en un mélange fluidisé prêt à être façonné.

20 Le mélange est ensuite extrudé à vitesse constante à travers

un petit trou de 1,5 mm de diamètre. Le mélange extrudé est tiré à vitesse constante et coagulé par voie humide en une ficelle. Après lavage et séchage, on obtient une matière adsorbante fibreuse qui sert de charge adsorbante pour gaz et liquides.

- 5 Lorsque cette ficelle est entassée dans un récipient dont les plaques supérieure et inférieure sont perforées, cette matière présente une très bonne perméabilité aux liquides et aux gaz, ainsi qu'une excellente capacité d'adsorption.

Exemple 17

- 10 Un produit en feuille épaisse d'environ 2,5 mm est préparé selon le procédé décrit dans (B) de l'Exemple 8, puis broyé dans un broyeur ; la poudre est retirée par criblage et l'on récupère une matière granulaire dont la taille des particules se situe entre environ 1,397 et 2,794 mm (7 à 12 meshes). Les granulés 15 sont plongés dans une solution aqueuse à 5 % d'alcool polyvinyle que, carboxy méthyl cellulose ou résine d'urée et de formaldéhyde (condensat initial) ou dans une émulsion (latex) d'un caoutchouc synthétique ou d'une résine synthétique dont la concentration est comprise entre 10% et 40 %. Les granulés sont ensuite pressés 20 légèrement et séchés, si bien qu'ils sont encollés avec l'une de ces résines, ce qui empêche la chute des plus petites particules. La matière ainsi traitée est adsorbante, poreuse et granulaire et ce produit est très utile comme adsorbant granulaire.

REVENDICATIONS

1. Matière adsorbante poreuse souple, caractérisée en ce qu'elle présente une structure poreuse continue, avec un poids spécifique compris entre 0,1 et 1,1 et comprend un mélange homogène de résine acétal polyvinyle et d'environ 0,5 à 20 parties en poids de ladite résine d'un agent adsorbant pulvérulent ou granulaire lié à cette résine pour former une structure poreuse continue.
2. Matière selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine acétal polyvinyle est du formal polyvinyle.
3. Matière selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent adsorbant est du carbone actif.
4. Matière adsorbante poreuse souple, caractérisée en ce qu'elle présente une structure continue avec un poids spécifique compris entre 0,1 et 1,1, et comprend essentiellement un mélange homogène de résine acétal polyvinyle, environ 0,5 à 8 parties en poids de ladite résine d'un agent adsorbant et environ 0,5 à 10 parties en poids de ladite résine d'une charge minérale, l'agent et la charge étant pulvéreulents ou granulaires et liés à ladite résine pour former une structure poreuse continue.
5. Matière selon la revendication 4, caractérisée en ce que la résine acétal polyvinyle est du formal polyvinyle.
6. Matière selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent adsorbant est du carbone actif.
7. Matière selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'agent adsorbant est du carbone actif et la charge est du gypse.
8. Procédé de fabrication d'une matière adsorbante poreuse souple ayant une structure poreuse continue et un poids spécifique compris entre 0,1 et 1,1, caractérisé en ce qu'on mélange environ 0,5 à 20 parties par rapport au poids de résine, de carbone actif avec une solution de résine acétal polyvinyle faite par dissolution de la résine dans un solvant soluble dans l'eau pour produire un mélange fluide homogène, en ce que l'on façonne ensuite ce mélange en un article, et en ce que l'on coagule la résine acétal polyvinyle dans l'article et en ce que l'on solidifie cet article avec le liquide de coagulation qui est essentiellement non-solvant pour la résine acétal polyvinyle.
9. Procédé de fabrication d'une matière adsorbante poreuse souple ayant une structure poreuse continue et un poids spécifique

compris entre 0,1 et 1,1, caractérisé en ce qu'on mélange environ 0,5 à 8 parties de carbone actif et environ 0,5 à 10 parties d'une charge pulvérulente minérale, mesurées toutes deux par rapport au poids d'une résine acétal polyvinyle avec la solution de résine acétal polyvinyle faite par dissolution de la résine dans un solvant soluble dans l'eau de façon à préparer un mélange homogène fluide, en ce que l'on façonne ce mélange en un article, en ce que l'on coagule la résine acétal polyvinyle dans l'article et que l'on solidifie ce dernier avec le liquide de coagulation qui est essentiellement non-solvant pour cette résine et la charge minérale pulvérulente.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la charge minérale est du gypse et la résine acétal polyvinyle est du formal polyvinyle.